

31. 1. 2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-024063  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2004-024063]

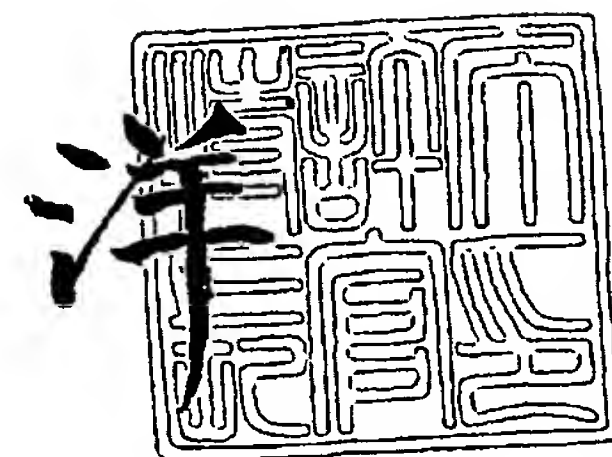
出願人 積水化学工業株式会社  
Applicant(s):

BEST AVAILABLE COPY

2005年 3月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3020041

【書類名】	特許願
【整理番号】	04P00083
【提出日】	平成16年 1月30日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01B 1/22 C23C 18/31 H01B 5/16
【発明者】	
【住所又は居所】	滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内
【氏名】	石田 浩也
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
【氏名】	脇屋 武司
【発明者】	
【住所又は居所】	滋賀県甲賀郡水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内
【氏名】	上野山 伸也
【特許出願人】	
【識別番号】	000002174
【氏名又は名称】	積水化学工業株式会社
【代表者】	大久保 尚武
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005083
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基材微粒子の表面が導電性膜で被覆されており、前記導電性膜は表面に隆起した突起を有する導電性微粒子であって、

前記導電性膜の表面の隆起した突起は、導電性膜とは異なる塊状の導電性物質を芯物質とすることを特徴とする導電性微粒子。

**【請求項 2】**

基材微粒子の表面に芯物質となる粒子状の導電性物質を形成させた突起微粒子がメッキ被膜により被覆され、メッキ被膜の表面に隆起した突起を有することを特徴とする導電性微粒子。

**【請求項 3】**

基材微粒子の表面上に存在する少なくとも 80% 以上の粒子状の導電性物質は、基材微粒子から 5 nm 以内の距離の間に存在することを特徴とする請求項 2 記載の導電性微粒子。

**【請求項 4】**

導電性物質は、少なくとも 1 種以上の金属からなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

**【請求項 5】**

基材微粒子は、樹脂微粒子であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

**【請求項 6】**

隆起した突起部分の平均外径が、導電性微粒子の直径の 0.5% 以上の大きさであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

**【請求項 7】**

最表面を金層とする導電性膜又はメッキ被膜が形成されてなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子。

**【請求項 8】**

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなることを特徴とする異方性導電材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】導電性微粒子及び異方性導電材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた導電性微粒子、及び該導電性微粒子を用いた異方性導電材料に関する。

【背景技術】

【0002】

導電性微粒子は、バインダー樹脂や粘接着剤等と混合、混練することにより、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等の異方性導電材料として広く用いられている。

【0003】

これらの異方性導電材料は、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電子機器において、基板同士を電氣的に接続したり、半導体素子等の小型部品を基板に電氣的に接続したりするために、相対向する基板や電極端子の間に挟み込んで使用されている。

【0004】

上記異方性導電材料に用いられる導電性微粒子としては、従来から、粒子直径が均一で、適度な強度を有する樹脂微粒子等の非導電性微粒子の表面に、導電性膜として金属メッキ層を形成させた導電性微粒子が用いられてきている。しかしながら、近年の電子機器の急激な進歩や発展に伴って、異方性導電材料として用いられる導電性微粒子の接続抵抗の更なる低減が求められてきている。

【0005】

上記導電性微粒子の接続抵抗を低減するため、導電性微粒子として表面に突起を有する導電性微粒子が報告されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0006】

特許文献1には、表面に突起を形成させた非導電性微粒子の表面に金属メッキを施した導電性微粒子が記載されている。しかしながら、これは母粒子と子粒子を複合させた複合粒子により形成させた突起粒子であり、その突起部分は、プラスチックやケイ酸ガラス等のガラス類が用いられていた。このため、突起を構成する材質は非導電性であり、接続抵抗の低い良好な導電性を得ることが困難であった。

【0007】

特許文献2には、非導電性微粒子に、無電解ニッケルメッキ法におけるニッケルメッキ液の自己分解を利用して、ニッケルの微小突起とニッケル被膜を同時に形成させ、導電性を形成させるニッケルの微小粒子の大きさ、形状、量を制御することは極めて困難であるため、得られる突起の数、大きさ、形状を制御することは極めて困難であった。また、微小突起はリン成分を多く含むニッケルメッキ液を用いてメッキ工程で析出生成させているため、リンを多く含有することによって導電性が悪化するという欠点があった。

【0008】

【特許文献1】特開平4-36902号公報

【特許文献2】特開2000-243132号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上述した現状に鑑み、接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた導電性微粒子を提供することである。また、該導電性微粒子を用いた接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた異方性導電材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】



## 【0010】

上記目的を達成するために請求項1記載の発明(本発明1)は、基材微粒子の表面が導電性膜で被覆されており、前記導電性膜は表面に隆起した突起を有する導電性微粒子であって、前記導電性膜の表面の隆起した突起は、導電性膜とは異なる塊状の導電性物質を芯物質とする導電性微粒子を提供する。

## 【0011】

また、請求項2記載の発明(本発明2)は、基材微粒子の表面に芯物質となる粒子状の導電性物質を形成させた突起微粒子がメッキ被膜により被覆され、メッキ被膜の表面に隆起した突起を有する導電性微粒子を提供する。

## 【0012】

また、請求項3記載の発明は、基材微粒子の表面上に存在する少なくとも80%以上の粒子状の導電性物質は、基材微粒子から5nm以内の距離の間に存在する請求項2記載の導電性微粒子を提供する。

## 【0013】

また、請求項4記載の発明は、導電性物質は、少なくとも1種以上の金属からなる請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

## 【0014】

また、請求項5記載の発明は、基材微粒子は、樹脂微粒子である請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

## 【0015】

また、請求項6記載の発明は、隆起した突起部分の平均外径が、導電性微粒子の直径の0.5%以上の大きさである請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

## 【0016】

また、請求項7記載の発明は、最表面を金属とする導電性膜又はメッキ被膜が形成されてなる請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性微粒子を提供する。

## 【0017】

また、請求項8記載の発明は、請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなる異方性導電材料を提供する。

## 【0018】

以下、本発明の詳細を説明する。

## 【0019】

(本発明1)

本発明1の導電性微粒子は、基材微粒子の表面が導電性膜で被覆されており、前記導電性膜は表面に隆起した突起を有するものである。

## 【0020】

上記導電性膜を構成する金属としては、特に限定されず、例えば、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウム等の金属；錫-鉛合金、錫-銅合金、錫-銀合金、錫-鉛-銀合金等の2種類以上の金属で構成される合金等が挙げられる。なかでも、ニッケル、銅、金等が好ましい。

## 【0021】

上記導電性膜を形成する方法は、特に限定されず、例えば、無電解メッキ、電気メッキ、スパッタリング等の方法が挙げられる。なかでも、基材微粒子が樹脂微粒子等の非導電性である場合は、無電解メッキにより形成する方法が好適に用いられる。なお、導電性膜を構成する金属には、金属成分であるリン成分がさらに含有されていてもよい。なお、導電性膜がメッキ被膜である場合はメッキ液にリン成分は比較的一般的に含有されている。また、導電性膜を構成する金属には、非金属成分が含有されていてもよい。例えば、ホウ素成分等が含有されていてもよい。

## 【0022】

上記導電性膜の膜厚は、10～500nmであることが好ましい。10nm未満であると、所望の導電性が得られ難くなることがあり、500nmを超えると、基材微粒子と導電性膜との熱膨張率の差から、この導電性膜が剥離し易くなることがある。

**【0023】**

本発明1の導電性微粒子は、上記導電性膜の表面の隆起した突起は、導電性膜とは異なる塊状の導電性物質を芯物質とするものである。

すなわち、本発明1における突起は、上記芯物質と上記導電性膜とから構成され、導電性膜の表面に隆起した突起として現れる。

**【0024】**

本発明1における突起は、上記導電性膜とは異なる導電性物質を芯物質とするものであり、上述した導電性膜を構成する金属と、芯物質を構成する導電性物質とは異なる物質となっている。なお、芯物質を構成する導電性物質が、導電性膜と同じ金属の場合であっても含有されるリン成分等の添加剤成分を含まないか異なる種類の添加剤成分を含有するものであれば異なる物質である。また、当然ながら導電性膜と異なる金属であっても異なる物質である。

**【0025】**

上記芯物質を構成する導電性物質としては、例えば、金属、金属の酸化物、黒鉛等の導電性非金属、ポリアセチレン等の導電性ポリマー等が挙げられる。なかでも、金属が好ましい。なお、金属は合金であってもよく、従って少なくとも1種以上の金属であることが好ましい。

**【0026】**

上記金属としては、上記導電性膜を構成する金属と同じ金属でも異なってもよく、例えば、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウム等の金属；錫-鉛合金、錫-銅合金、錫-銀合金、錫-鉛-銀合金等の2種類以上の金属で構成される合金等が挙げられる。なかでも、ニッケル、銅、金等が好ましい。

**【0027】**

また、上記芯物質は、形状が塊状である。例えば、粒子状の塊、複数の微小粒子が凝集した凝集塊、不定形の塊等であればよい。

**【0028】**

本発明1の導電性微粒子の製造方法としては、特に限定されず、例えば、基材微粒子の表面に芯物質を付着させ、後述する無電解メッキにより導電性膜を被覆する方法；基材微粒子の表面を、無電解メッキにより導電性膜を被覆した後、芯物質を付着させ、更に無電解メッキにより導電性膜を被覆する方法；上述の方法において無電解メッキの代わりにスパッタリングにより導電性膜を被覆する方法等が挙げられる。

**【0029】**

(本発明2)

本発明2の導電性微粒子は、基材微粒子の表面に芯物質となる粒子状の導電性物質を形成させた突起微粒子がメッキ被膜により被覆され、メッキ被膜の表面に隆起した突起を有するものである。

**【0030】**

本発明2における芯物質は、形状が粒子状である。粒子状であれば特に限定されず、例えば、球状、円盤状、柱状、板状、針状、立方体、直方体等であればよい。

**【0031】**

また、本発明2における芯物質の硬度としては、特に限定されるものではないが、電極表面に形成されている絶縁被膜を突き破るが電極に潰される程度の、適度な硬さを有するものが好ましく、ビッカース硬度で300～900Pa/mであることが好ましい。

**【0032】**

本発明2における導電性物質としては、本発明1における導電性物質で述べたものと同様のものが挙げられる。

## 【0033】

本発明2における突起微粒子は、基材微粒子の表面に芯物質となる粒子状の導電性物質を形成させたものである。

## 【0034】

本発明2における突起微粒子の製造方法としては、基材微粒子の表面に芯物質となる粒子状の導電性物質を形成させる方法であれば特に限定されず、例えば、基材微粒子の分散液中に、芯物質となる粒子状の導電性物質を添加し、基材微粒子の表面上に芯物質を例えばファンデルワールス力により集積させ付着させる方法；基材微粒子を入れた容器に、芯物質となる粒子状の導電性物質を添加し、容器の回転等による機械的な作用により基材微粒子の表面上に芯物質を付着させる方法等が挙げられる。なかでも、付着させる芯物質の量を制御し易いことから、分散液中の基材微粒子の表面上に芯物質を集積させ付着させる方法が好適に用いられる。

## 【0035】

分散液中の基材微粒子の表面上に芯物質を集積させ付着させる方法としては、より具体的には、基材微粒子の粒子径に対して、0.5～25%の粒子径の芯物質を用いることが好ましい。より好ましくは、1.5～15%である。また、芯物質の分散媒への分散性を考慮すると、芯物質の比重はできるだけ小さいほうが好ましい。さらに、基材微粒子及び芯物質の表面電荷を著しく変化させないために、分散媒として脱イオン水を用いることが好ましい。

## 【0036】

本発明2における粒子状の導電性物質である芯物質は、基材微粒子の表面上に存在していることが好ましい。さらに、基材微粒子の表面上に存在する少なくとも80%以上の粒子状の導電性物質は、基材微粒子から5nm以内の距離の間に存在することが好ましい。

粒子状の導電性物質が基材微粒子から近接した位置に存在することにより、芯物質が確実にメッキ被膜で覆われることになり、隆起した突起の基材微粒子に対する密着性が優れた導電性微粒子を得ることができる。更に、芯物質が基材微粒子から近接した位置に存在することにより、基材微粒子の表面上に突起を揃えることができる。また、芯物質の大きさを揃えやすく隆起した突起の高さが基材微粒子の表面上で揃った導電性微粒子を得ることが容易である。従って、上記導電性微粒子を異方性導電材料として用いた電極間の接続時には、導電性微粒子の導電性能のばらつきが小さくなり、導電信頼性に優れるという効果が得られる。

## 【0037】

本発明2の導電性微粒子は、上記突起微粒子がメッキ被膜により被覆されたものである。

従って、本発明2における突起は、上記突起微粒子を構成する芯物質と上記メッキ被膜とから構成され、メッキ被膜の表面が隆起した突起として現れる。

## 【0038】

上記メッキ被膜を構成する金属としては、本発明1における導電性膜で述べたものと同様のものが挙げられる。

## 【0039】

上記メッキ被膜を形成する方法は、特に限定されず、例えば、無電解メッキ、電気メッキ等の方法が挙げられる。基材微粒子が樹脂微粒子等の非導電性である場合は、無電解メッキにより形成する方法が好適に用いられ、なかでも、無電解ニッケルメッキがより好適に用いられる。

## 【0040】

上記メッキ被膜の膜厚は、10～500nmであることが好ましい。10nm未満であると、所望の導電性が得られ難くなることがあり、500nmを超えると、基材微粒子とメッキ被膜との熱膨張率の差等から、このメッキ被膜が剥離し易くなることがある。

## 【0041】



## (基材微粒子)

本発明における基材微粒子としては、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を有するものであれば、無機材料であっても有機材料であってもよく特に限定されないが、樹脂からなる樹脂微粒子であることが好ましい。

## 【0042】

上記樹脂微粒子としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂；アクリレートとジビニルベンゼンとの共重合樹脂、ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等からなるものが挙げられる。これらの樹脂微粒子は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0043】

上記基材微粒子の平均粒子径は  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  である。平均粒子径が  $1 \mu\text{m}$  未満であると、例えば無電解メッキをする際に凝集しやすく、単粒子としにくくなることもあり、 $20 \mu\text{m}$  を超えると、異方性導電材料として基板電極間等で用いられる範囲を超えてしまうことがある。

## 【0044】

## (突起)

本発明における突起の形状は、特に限定されるものではないが、本発明1における導電性膜、又は本発明2におけるメッキ被膜が、芯物質を包んで被覆するので、上記芯物質の形状に依存したものとなる。

## 【0045】

本発明における隆起した突起部分の平均外径は、導電性微粒子の直径の  $0.5\%$  以上の大きさであることが好ましく、 $25\%$  以下の大きさであることが好ましい。

上記突起部分の平均外径は、芯物質の粒径と、本発明1における導電性膜、又は本発明2におけるメッキ被膜とに依存するが、導電性微粒子の直径の  $0.5\%$  未満の大きさであると、突起の効果が得られにくく、 $25\%$  を超える大きさであると、電極に深くめり込み電極を破損させる恐れがある。

上記突起部分の平均外径のより好ましい範囲は、導電性微粒子の直径の  $10 \sim 17\%$  の大きさである。

なお、突起部分の平均外径は、後述する電子顕微鏡による測定方法により求める。

## 【0046】

本発明の導電性微粒子が、隆起した突起を有していると、本発明の導電性微粒子を異方性導電材料として用いた接続時に、突起がバインダー樹脂等を排除しやすくなったり、電極表面に形成されている絶縁被膜を突き破ることが容易になったりして、良好な接続安定性を得られる効果がある。

## 【0047】

本発明における突起の基材微粒子との密着性は、芯物質の粒径と、本発明1における導電性膜、又は本発明2におけるメッキ被膜とに依存し、芯物質が、より厚い導電性膜又はメッキ被膜で被覆されているほうが突起は外れにくく良好になる。

芯物質の最長の外径を  $X$ 、導電性膜又はメッキ被膜の膜厚を  $Y$  としたとき、 $X/Y$  比は、 $0.5 \sim 5$  であることが好ましい。この  $X/Y$  比の範囲に入るように芯物質の大きさと導電性膜又はメッキ被膜の膜厚を選択するのが望ましい。

## 【0048】

本発明における突起の存在密度は、本発明の導電性微粒子の性能に大きく影響するので重要である。

突起の存在密度は、1個の導電性微粒子当たりの突起数で表すと、3以上であることが好ましい。突起の存在密度が、3以上であると、本発明の導電性微粒子を異方性導電材料



として用いた接続時に、導電性微粒子がどのような方向に向いても、突起が電極と接触し、良好な接続状態となることができる。

突起の存在密度の制御は、例えば、基材微粒子の表面積に対して、添加する芯物質の量を変化させれば容易に行うことができる。

#### 【0049】

本発明においては、本発明1における導電性膜、又は本発明2におけるメッキ被膜が、導電性物質である芯物質を包んで被覆するので、突起部分は良好な導電性を示す。従って、本発明の導電性微粒子を異方性導電材料として用いた電極間の接続時には、導電性が良好な突起により、接続抵抗を低減する効果が得られる。

#### 【0050】

さらに、上記芯物質が均一な大きさの、塊状又は粒子状の導電性物質を用いると、均一な大きさの突起部分が得られるため、接続抵抗値が低く且つ導電性微粒子の導電性能のばらつきが小さくなり、導電信頼性に優れた導電性微粒子を得ることができる。

#### 【0051】

(金層)

本発明の導電性微粒子は、最表面を金層とする導電性膜又はメッキ被膜が形成されてなるものである。

#### 【0052】

最表面を金層とすることにより、接続抵抗値の低減化や表面の安定化を図ることができる。

なお、本発明1における導電性膜、又は本発明2におけるメッキ被膜が、金層である場合は、あらためて金層を形成しなくても、上述の、接続抵抗値の低減化や表面の安定化を図ることができる。

#### 【0053】

本発明における隆起した突起部分は、導電性微粒子の最表面の金層を突出させる。すなわち、本発明1における導電性膜、又は本発明2におけるメッキ被膜の表面に隆起した突起は、導電性微粒子の最表面に隆起した突起部分として現れる。

#### 【0054】

上記金層は、無電解メッキ、置換メッキ、電気メッキ、スパッタリング等の公知の方法により形成することができる。

#### 【0055】

上記金層の膜厚は、特に限定されないが、1～100nmが好ましく、より好ましくは1～50nmである。1nm未満であると、例えば下地ニッケル層の酸化を防止することが困難となることがあり、接続抵抗値が高くなったりすることがある。100nmを超えると、例えば置換メッキの場合下地ニッケル層を侵食し基材微粒子と下地ニッケル層との密着を悪くすることがある。

#### 【0056】

(特性の測定方法)

本発明における導電性微粒子の各種特性、例えば、導電性膜又はメッキ被膜の膜厚、金層の膜厚、芯物質の形状、芯物質の最長の外径、基材微粒子の平均粒子径、突起の形状、突起部分の平均外径、突起の存在密度等は、電子顕微鏡による導電性微粒子の粒子観察又は断面観察により得ることができる。

#### 【0057】

上記断面観察を行うための試料の作製法としては、導電性微粒子を熱硬化型の樹脂に埋め込み加熱硬化させ、所定の研磨紙や研磨剤を用いて観察可能な鏡面状態にまで試料を研磨する方法等が挙げられる。

#### 【0058】

導電性微粒子の粒子観察は、走査電子顕微鏡(SEM)により行い、倍率としては、観察しやすい倍率を選べばよいが、例えば、4000倍で観察することにより行う。また、導電性微粒子の断面観察は、透過電子顕微鏡(TEM)により行い、倍率としては、観察

しやすい倍率を選べばよいが、例えば、10万倍で観察することにより行う。

#### 【0059】

上記導電性微粒子の導電性膜、メッキ被膜、及び金属の平均膜厚は、無作為に選んだ10個の粒子について測定し、それを算術平均した膜厚である。なお、個々の導電性微粒子の膜厚にむらがある場合には、その最大膜厚と最小膜厚を測定し、算術平均した値を膜厚とする。

#### 【0060】

上記突起部分の平均外径は、確認された多数の突起部分のなかで、ほぼ全体が観察された50個の突起部分について、最表面を形成する基準表面から突起として現れている最長の外径を測定し、それを算術平均して突起部分の平均外径とする。このとき、突起を付与した効果が得られるものとして、導電性微粒子の粒子直径に対し0.5%以上の大きさのものを突起として選ぶものとする。

#### 【0061】

上記突起の存在密度は、無作為に選んだ50個の粒子について、上記突起部分の平均外径が導電性微粒子の直径の、より好ましい範囲である10%以上の大きさのものを突起として個数をカウントし、1個の導電性微粒子当たりの突起数に換算して、突起の存在密度とする。

#### 【0062】

(無電解メッキ)

本発明におけるメッキ被膜の形成は、例えば、無電解ニッケルメッキ法により形成することができる。上記無電解ニッケルメッキを行う方法としては、例えば、次亜リン酸ナトリウムを還元剤として構成される無電解ニッケルメッキ液を所定の方法にしたがって建浴、加温したところに、触媒付与された基材微粒子を浸漬し、 $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+$  からなる還元反応でニッケル層を析出させる方法等が挙げられる。

#### 【0063】

上記触媒付与を行う方法としては、例えば、樹脂からなる基材微粒子に、アルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ ( $\text{SnCl}_2$ ) 溶液におけるセンシタイジング、二塩化パラジウム ( $\text{PdCl}_2$ ) 溶液におけるアクチベイティングからなる無電解メッキ前処理工程を行う方法等が挙げられる。なお、センシタイジングとは、絶縁物質の表面に  $\text{Sn}^{2+}$  イオンを吸着させる工程であり、アクチベイティングとは、 $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$  なる反応を絶縁物質表面に起こしてパラジウムを無電解メッキの触媒核とする工程である。

#### 【0064】

ここで、上述した本発明2における突起微粒子を製造する際には、基材微粒子の表面にパラジウムが存在することが好ましい。すなわち、本発明2の導電性微粒子は、表面にパラジウムが存在する基材微粒子に芯物質を付着させて突起微粒子とし、パラジウムを起点とする無電解メッキにより突起微粒子がメッキ被膜で被覆されることが好ましい。

#### 【0065】

(異方性導電材料)

次に、本発明の異方性導電材料は、上述した本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなるものである。

#### 【0066】

上記異方性導電材料としては、本発明の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されていれば特に限定されるものではなく、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等が挙げられる。

#### 【0067】

本発明の異方性導電材料の作製方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して分散させ、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤等とする方法や、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して導電性組

成物を作製した後、この導電性組成物を必要に応じて有機溶媒中に均一に溶解（分散）させるか、又は加熱溶融させて、離型紙や離型フィルム等の離型材の離型処理面に所定のフィルム厚さとなるように塗工し、必要に応じて乾燥や冷却等を行って、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電シート等とする方法等が挙げられ、作製しようとする異方性導電材料の種類に対応して、適宜の作製方法をとればよい。また、絶縁性の樹脂バインダーと、本発明の導電性微粒子とを、混合することなく、別々に用いて異方性導電材料としてもよい。

#### 【0068】

上記絶縁性の樹脂バインダーの樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等のビニル系樹脂；ポリオレフィン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂及びこれらの硬化剤からなる硬化性樹脂；スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、これらの水素添加物等の熱可塑性ブロック共重合体；スチレン-ブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル-スチレンブロック共重合ゴム等のエラストマー類（ゴム類）等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上記硬化性樹脂は、常温硬化型、熱硬化型、光硬化型、湿気硬化型等のいずれの硬化形態であってもよい。

#### 【0069】

本発明の異方性導電材料には、絶縁性の樹脂バインダー、及び、本発明の導電性微粒子に加えるに、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、増量剤、軟化剤（可塑剤）、粘接着性向上剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、有機溶媒等の各種添加剤の1種又は2種以上が併用されてもよい。

#### 【発明の効果】

#### 【0070】

本発明は、上述の構成よりなるので、接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた導電性微粒子を得ることができる。また、該導電性微粒子を用いた接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた異方性導電材料を得ることが可能となった。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0072】

##### （実施例1）

##### （無電解メッキ前処理工程）

平均粒子径  $3\mu\text{m}$  のテトラメチロールメタンテトラアクリレートとジビニルベンゼンとの共重合樹脂からなる基材微粒子  $10\text{g}$  に、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ溶液におけるセンシタイジングを行った。その後、二塩化パラジウム溶液におけるアクチベイチングからなる無電解メッキ前処理を施し、濾過洗浄後、粒子表面にパラジウムを付着させた基材微粒子を得た。

#### 【0073】

##### （芯物質複合化工程）

得られた基材微粒子を脱イオン水  $300\text{ml}$  で攪拌により3分間分散させた後、その水溶液に金属ニッケル粒子スラリー（三井金属社製「2020SUS」、平均粒径  $200\text{nm}$ ） $1\text{g}$  を3分間かけて添加し、芯物質を付着させた基材微粒子を得た。

#### 【0074】

##### （無電解ニッケルメッキ工程）



特願 2004-024063

得られた基材微粒子を更に水 1200 ml で希釈し、メッキ安定剤 4 ml を添加後、この水溶液に硫酸ニッケル 450 g/l、次亜リン酸ナトリウム 150 g/l、クエン酸ナトリウム 116 g/l、メッキ安定剤 6 ml の混合溶液 120 ml を 81 ml/分の添加速度で定量ポンプを通して添加した。その後、pH が安定するまで攪拌し、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ前期工程を行った。

## 【0075】

次いで、更に硫酸ニッケル 450 g/l、次亜リン酸ナトリウム 150 g/l、クエン酸ナトリウム 116 g/l、メッキ安定剤 35 ml の混合溶液 650 ml を 27 ml/分の添加速度で定量ポンプを通して添加した。その後、pH が安定するまで攪拌し、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ後期工程を行った。

## 【0076】

次いで、メッキ液を濾過し、濾過物を水で洗浄した後、80℃の真空乾燥機で乾燥してニッケルメッキされた導電性微粒子を得た。

## 【0077】

(金メッキ工程)

その後、更に、置換メッキ法により表面に金メッキを施し、導電性微粒子を得た。

## 【0078】

(実施例 2)

芯物質複合化工程において、金属ニッケル粒子スラリー (三井金属社製「2020SU S」、平均粒径 200 nm) の代わりに、金属ニッケル粒子スラリー (三井金属社製「2007SUS」、平均粒径 50 nm) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルメッキされた導電性微粒子を得た。

その後、更に、置換メッキ法により表面に金メッキを施し、導電性微粒子を得た。

## 【0079】

(比較例 1)

基材微粒子に無電解メッキ前処理工程の後、芯物質複合化工程を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルメッキされた導電性微粒子を得た。

その後、更に、置換メッキ法により表面に金メッキを施し、導電性微粒子を得た。

## 【0080】

(比較例 2)

基材微粒子に無電解メッキ前処理工程の後、芯物質複合化工程を行わなかったこと、及び、無電解ニッケルメッキ工程において、最初に添加するメッキ安定剤 4 ml の代わりにメッキ安定剤 1 ml とし、その後はメッキ安定剤を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、ニッケルメッキされた導電性微粒子を得た。無電解ニッケルメッキ工程では、メッキ液の自己分解が起こっていた。

その後、更に、置換メッキ法により表面に金メッキを施し、導電性微粒子を得た。

## 【0081】

(導電性微粒子の評価)

実施例 1、2、比較例 1、2 で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子について、日立ハイテクノロジーズ社製走査電子顕微鏡 (SEM) による粒子観察を行った。実施例 1 の SEM 写真を図 1 に示した。実施例 1 のニッケルメッキされた導電性微粒子はメッキ被膜の表面に隆起した突起が観察された。実施例 2 の SEM 写真を図 2 に示した。実施例 2 のニッケルメッキされた導電性微粒子はメッキ被膜の表面に隆起した突起が観察された。比較例 1 の SEM 写真を図 3 に示した。比較例 1 のニッケルメッキされた導電性微粒子は突起が観察されなかった。

比較例 2 の SEM 写真を図 4 に示した。比較例 2 のニッケルメッキされた導電性微粒子はメッキ被膜の表面に隆起した突起が観察されたが、突起の形状、大きさとも不均一であった。

## 【0082】

さらに、実施例 1、比較例 2 で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子について、日本電子データム社製透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察を行った。

このとき、組成分析としてエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) 定性分析を行った。実施例 1 の TEM 写真を図 5 に示した。実施例 1 のニッケルメッキされた導電性微粒子はメッキ被膜と芯物質とは組成が異なっていた。

比較例 2 の TEM 写真を図 6 に示した。比較例 2 のニッケルメッキされた導電性微粒子はメッキ被膜と芯物質とは組成が同じであった。

なお、図 5 又は図 6 における最表面に見られるものは、測定のため蒸着処理した白金層であり、その内側が試料を保護するデポジション層 (主成分カーボン) であり、更にその内側の層が、実施例 1 又は比較例 2 で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子を表す。

#### 【0083】

また、実施例 1、2、比較例 1、2 で得られた導電性微粒子について、日本電子データム社製透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察、及び日立ハイテクノロジーズ社製走査電子顕微鏡 (SEM) による粒子観察を行った。

これらの導電性微粒子の、メッキ被膜の膜厚、金属の膜厚、突起の存在密度を表 1 に示した。

#### 【0084】

(異方性導電材料の評価)

実施例 1、2、比較例 1、2 で得られた導電性微粒子を用いて異方性導電材料を作製し、電極間の抵抗値、及び電極間のリークの有無を評価した。

#### 【0085】

樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、「エピコート 828」) 100 重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール 2 重量部、及びトルエン 100 重量部を、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが  $1.0\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、トルエンを蒸発させて接着性フィルムを得た。

次いで、樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ社製、「エピコート 828」) 100 重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール 2 重量部、及びトルエン 100 重量部に、実施例 1、実施例 2、比較例 1 又は比較例 2 で得られた導電性微粒子を添加し、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが  $7\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、トルエンを蒸発させて導電性微粒子を含有する接着性フィルムを得た。なお、導電性微粒子の配合量は、フィルム中の含有量が  $5\text{ 万個}/\text{cm}^2$  となるようにした。

得られた接着性フィルムと導電性微粒子を含有する接着性フィルムとを常温でラミネートすることにより、2 層構造を有する厚さ  $17\ \mu\text{m}$  の異方性導電フィルムを得た。

#### 【0086】

得られた異方性導電フィルムを  $5 \times 5\text{ mm}$  の大きさに切断した。これを、一方に抵抗測定用の引き回し線を有した幅  $200\ \mu\text{m}$ 、長さ  $1\text{ mm}$ 、高さ  $0.2\ \mu\text{m}$ 、 $L/S\ 20\ \mu\text{m}$  のアルミニウム電極のほぼ中央に貼り付けた後、同じアルミニウム電極を有するガラス基板を、電極同士が重なるように位置あわせをしてから貼り合わせた。

このガラス基板の接合部を、 $10\text{ N}$ 、 $100^\circ\text{C}$  の圧着条件で熱圧着した後、電極間の抵抗値、及び電極間のリークの有無を評価した。これらの結果を表 1 に示した。

#### 【0087】

【表1】

	ニッケル膜厚 (nm)	金膜厚 (nm)	突起の 存在密度	メッキ被膜と 芯物質の組成	電極間の 抵抗値 ( $\Omega$ )	電極間の リークの有無
実施例1	70	30	8.7	異なる	4	無し
実施例2	70	30	7.5	異なる	4	無し
比較例1	70	30	突起無し	—	20	無し
比較例2	70	30	4.0	同じ	5	有り

## 【産業上の利用可能性】

【0088】

本発明によれば、接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた導電性微粒子、及び異方性導電材料を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】実施例1で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子のSEM写真（4,000倍）である。

【図2】実施例2で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子のSEM写真（4,000倍）である。

【図3】比較例1で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子のSEM写真（4,000倍）である。

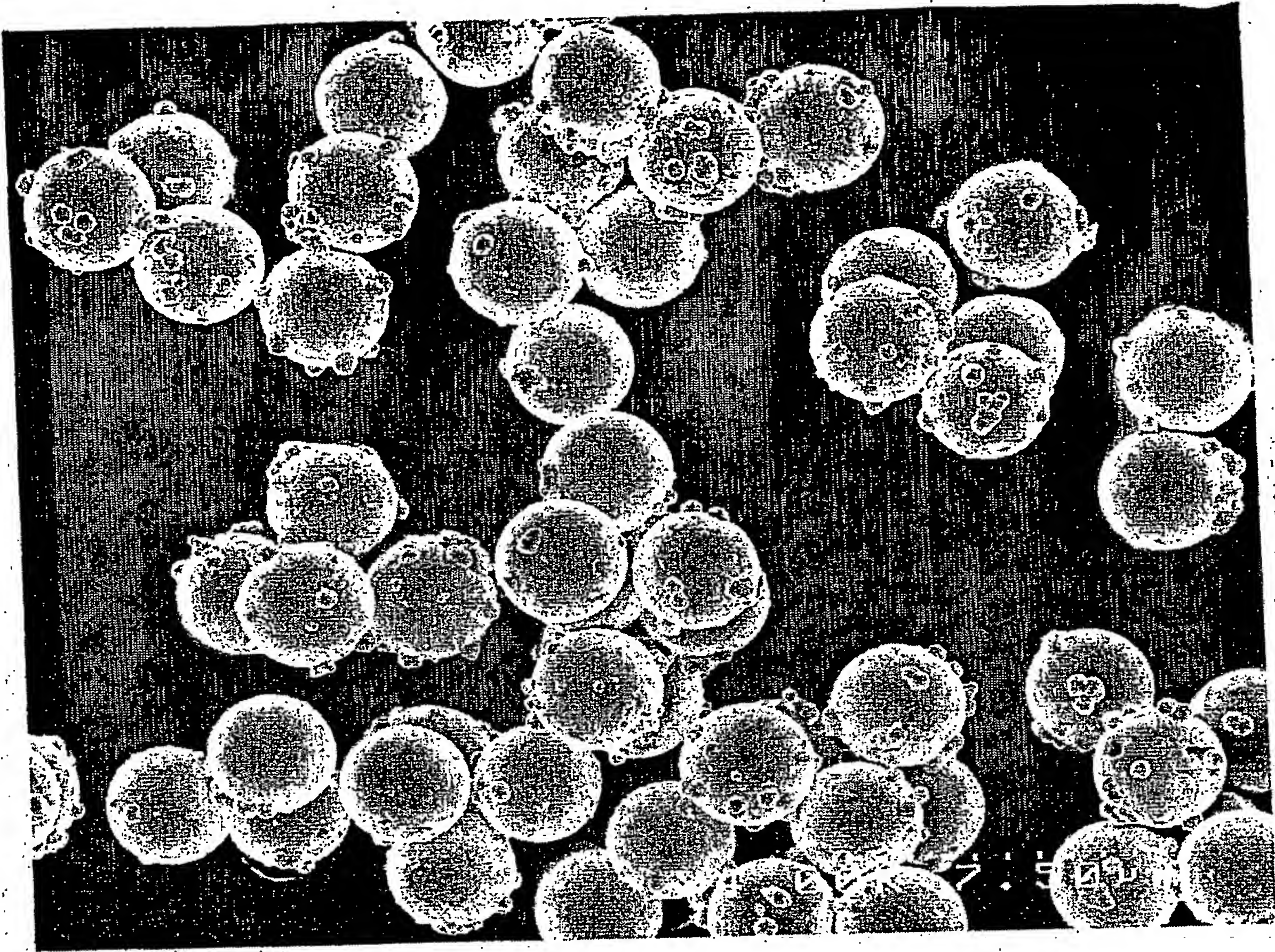
【図4】比較例2で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子のSEM写真（4,000倍）である。

【図5】実施例1で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子の断面のTEM写真（10万倍）である。



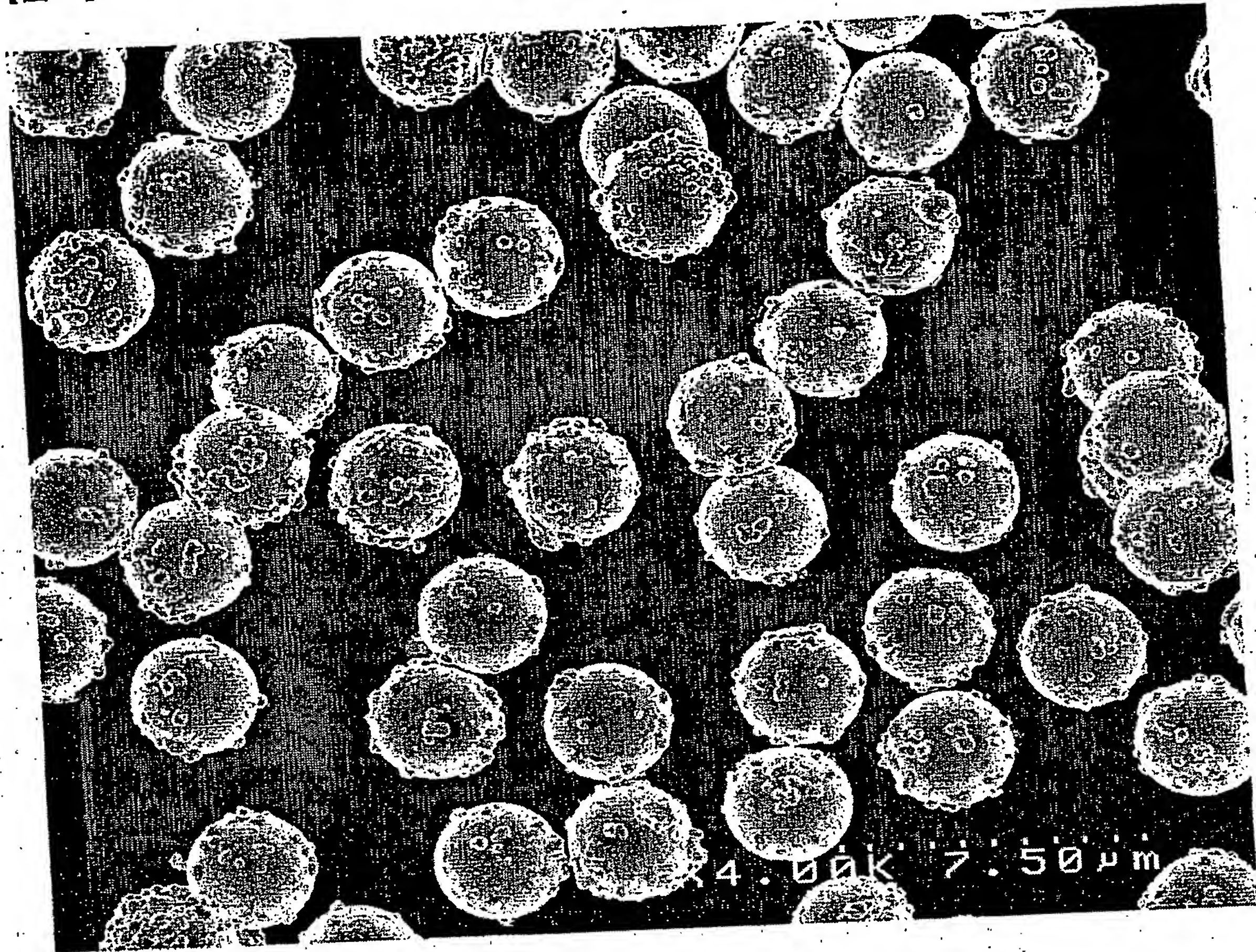
【図6】 比較例2で得られたニッケルメッキされた導電性微粒子の断面のTEM写真  
(10万倍)である。

【書類名】 図面  
【図1】



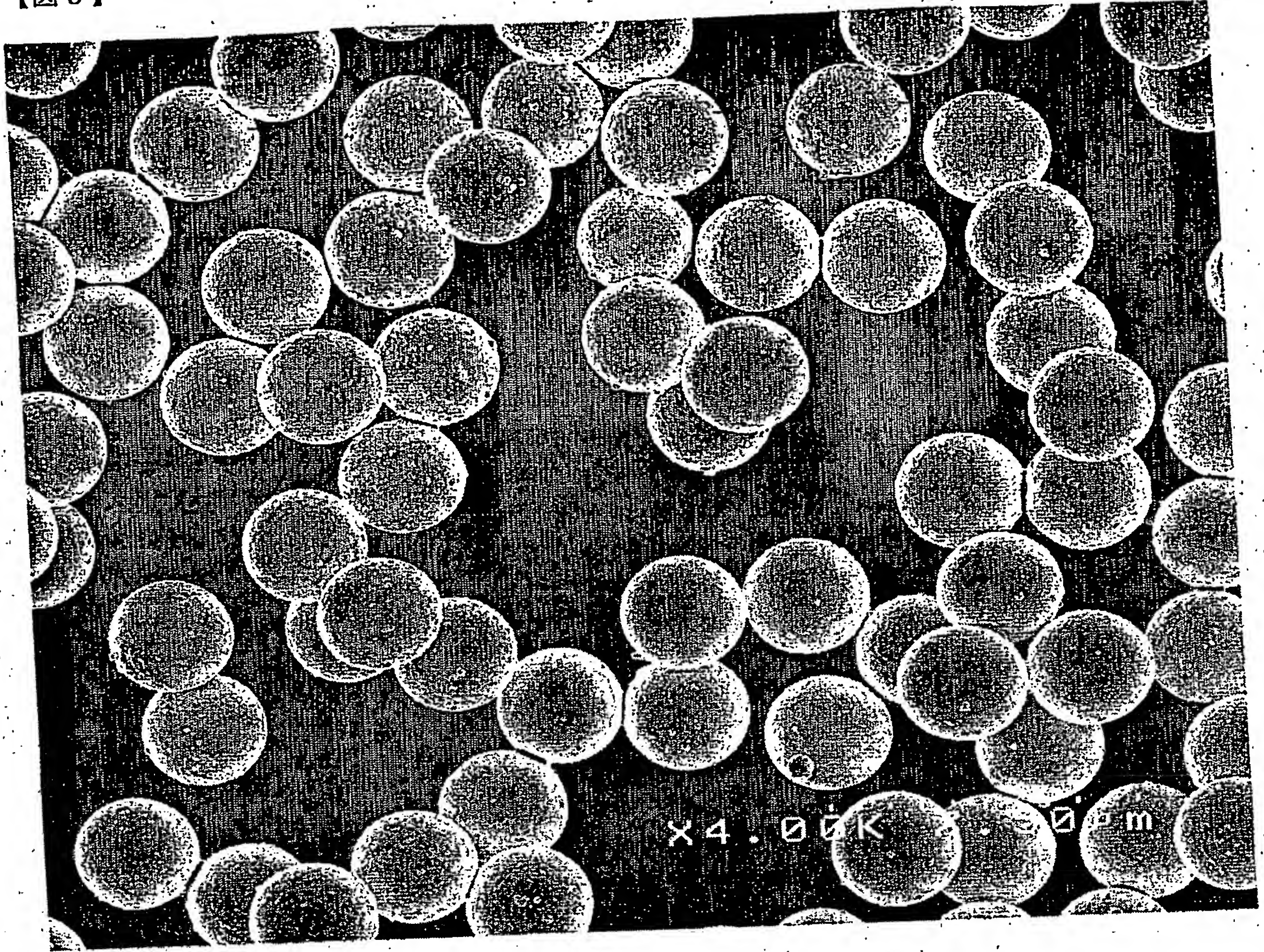


【図2】



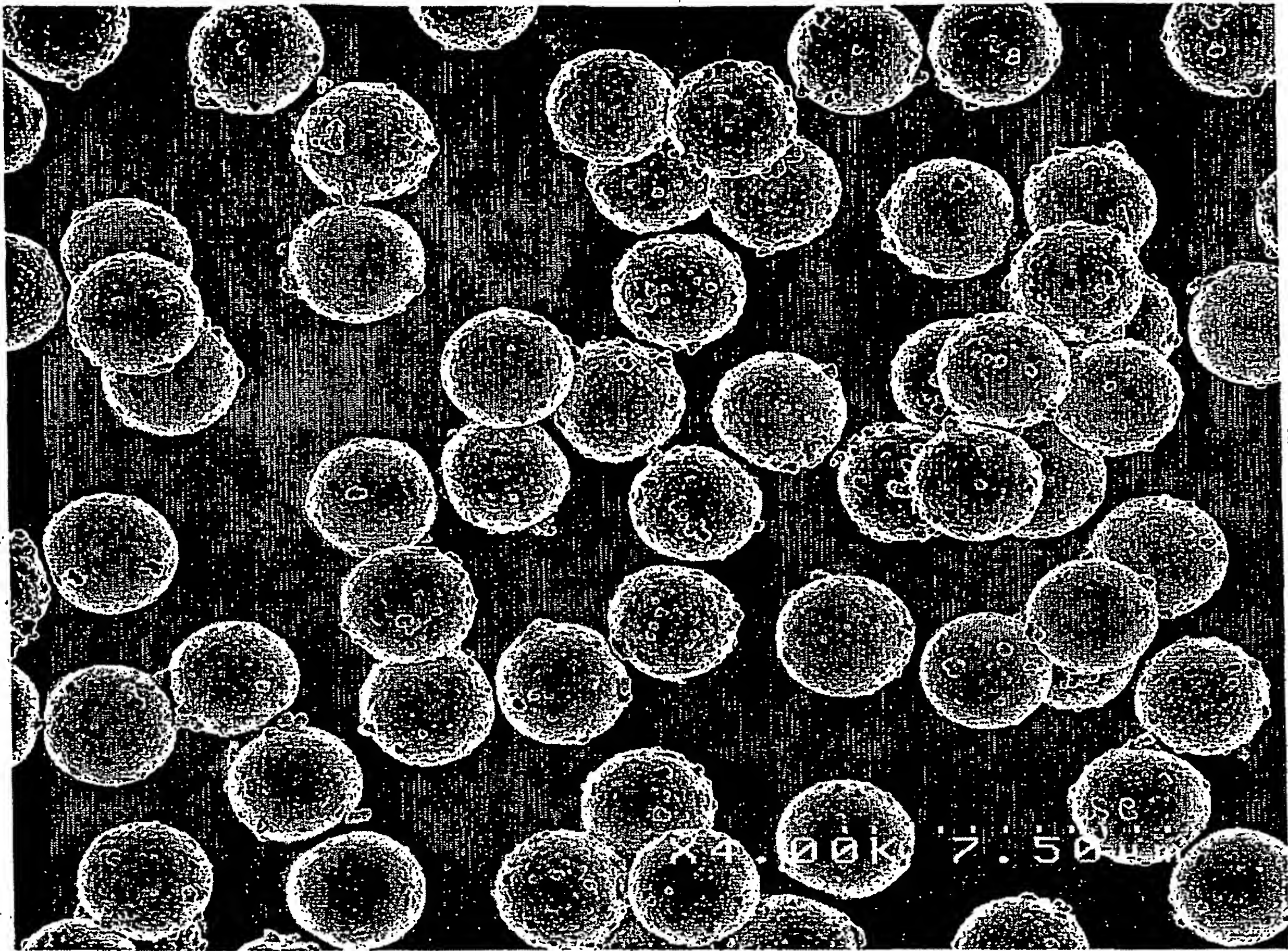


【図 3】

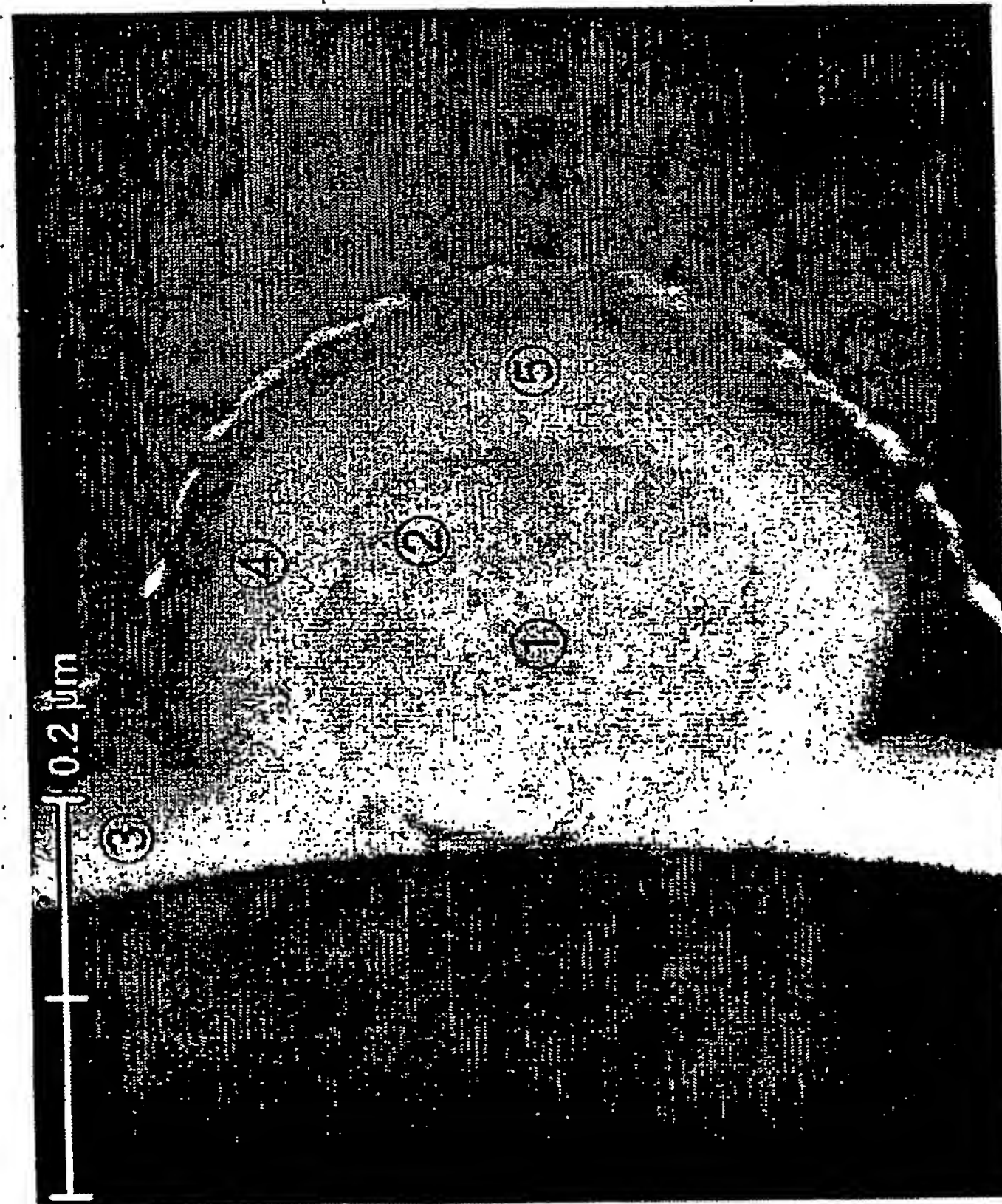




【図4】



【図 5】

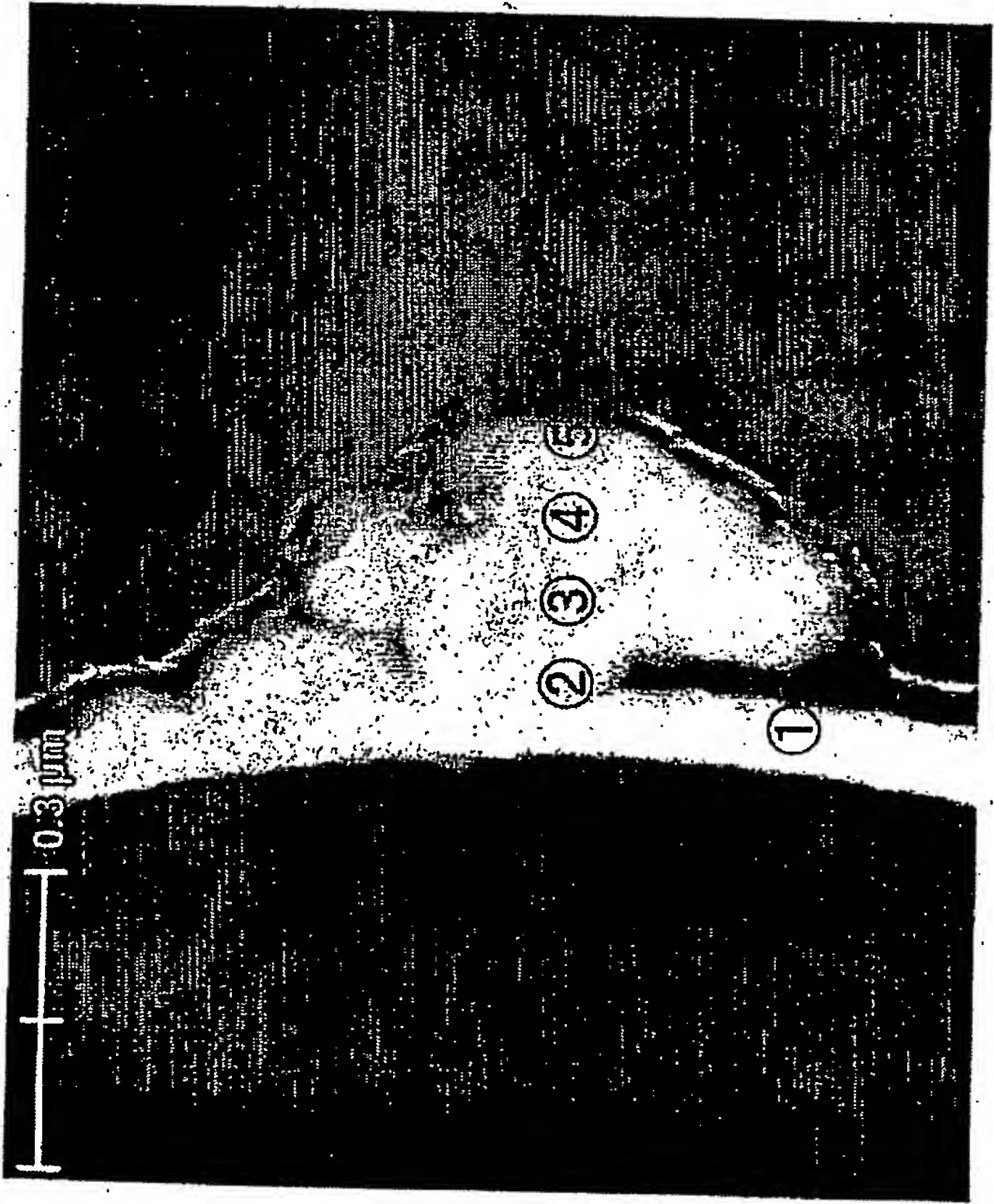


EDS定性分析

	P (wt%)	Ni (wt%)
①	0.1	99.9
②	0	100
③	6.2	93.8
④	6.8	93.2
⑤	6.0	94.0



【図 6】



EDS定性分析

	P (wt%)	Ni (wt%)
①	5.6	94.4
②	5.4	94.6
③	2.8	97.2
④	6.6	93.4
⑤	7.6	92.4

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた導電性微粒子を提供する。また、該導電性微粒子を用いた接続抵抗値が低く、粒子の導電性能のばらつきが小さく、導電信頼性に優れた異方性導電材料を提供する。

**【解決手段】** 基材微粒子の表面が導電性膜で被覆されており、前記導電性膜は表面に隆起した突起を有する導電性微粒子であって、前記導電性膜の表面の隆起した突起は、導電性膜とは異なる塊状の導電性物質を芯物質とする導電性微粒子、また、基材微粒子の表面に芯物質となる粒子状の導電性物質を形成させた突起微粒子がメッキ被膜により被覆され、メッキ被膜の表面に隆起した突起を有する導電性微粒子、該導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されてなる異方性導電材料。

**【選択図】** 図 1

特願 2004-024063

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

1990年 8月29日

新規登録

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
積水化学工業株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001058

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-024063  
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**